

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-237331**

(43)Date of publication of application : **23.08.2002**

---

(51)Int.CI. **H01M-010/40 ; H01M-004/02 ; H01M-004/58 ;  
H01M-004/62**

---

(21)Application number : **2001-032229** (71)Applicant : **TDK CORPORATION**

(22)Date of filing : **08.02.2001** (72)Inventor : **SANO ATSUSHI  
SAKAMOTO TAKESHI  
NAGAYAMA SHIN**

---

## **(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lithium battery which has excellent battery characteristics of electricity-charging/discharging efficiency, a low-temperature characteristic, a cycle characteristic, and the like, and generates extremely small amount of gas during high temperature storage.

**SOLUTION:** The battery has a positive electrode, which has a lithium containing transition metal oxide expressed with  $LixMyOz$  (however, M expresses one or more sorts of transition metal elements, and  $x$  is  $0.10 \leq x \leq 1.10$ ), a negative electrode which can storage/discharge lithium ions, and a lithium ions conductive material. In this lithium ion conductive material, a compound shown by a formula (1) is contained. In the formula (1),  $n$  is an integer of 0 or 1 and  $R1$ ,  $R2$ ,  $R3$ , and  $R4$  express either hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 5 carbon numbers, respectively.

---

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-237331

(P2002-237331A)

(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002.8.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマート <sup>8</sup> (参考)
H 01 M 10/40		H 01 M 10/40	B 5 H 02 9
4/02		4/02	A 5 H 05 0
4/58		4/58	C
4/62		4/62	Z

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全7頁)

(21) 出願番号	特願2001-32229 (P2001-32229)	(71) 出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22) 出願日	平成13年2月8日 (2001.2.8)	(72) 発明者	佐野 駿史 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(72) 発明者	坂本 健 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(74) 代理人	100082865 弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

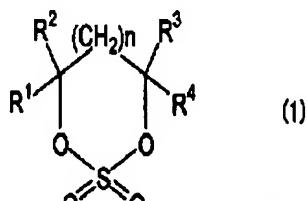
(57) 【要約】

炭素数1～5のアルキル基のいずれかを表す。)

【課題】 充放電効率、低温特性、サイクル特性などに極めて優れる電池特性を備え、かつ高温保存時に発ガスの極めて少ないリチウム電池を提供する。

【解決手段】  $L_i_x M_y O_z$  (ただし、Mは1種以上の遷移金属元素を表し、xは0.10≤1.10である)で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を有する正極と、リチウムイオンを吸蔵/放出可能な負極と、リチウムイオン導電性物質とを有し、このリチウムイオン導電性物質中に下記式(1)で示される化合物を含有する構成のリチウム二次電池とした。

【化6】



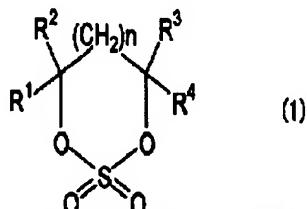
(上記式1において、nは0または1の整数であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれ水素原子、または

【特許請求の範囲】

【請求項1】  $Li_xM_yO_z$  (ただし、Mは1種以上の遷移金属元素を表し、xは0.10≤1.10である)で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を有する正極と、リチウムイオンを吸収/放出可能な負極と、リチウムイオン導電性物質とを有し、

このリチウムイオン導電性物質中に下記式(1)で示される化合物を含有するリチウム二次電池。

【化1】



(上記式1において、nは0または1の整数であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれ水素原子、または炭素数1～5のアルキル基のいずれかを表す。)

【請求項2】 前記正極に含まれる遷移金属元素は、Co、Mn、NiおよびVから選択される1種または2種以上である請求項1のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記負極は、導電性活物質として人造黒鉛を含有する請求項1または2のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記リチウムイオン導電性物質は、ゲル状ポリマーである請求項1～3のいずれかのリチウム二次電池。

【請求項5】 アルミラミネートフィルムの外装体内に封入されている請求項1～4のいずれかのリチウム二次電池。

【請求項6】 前記リチウムイオン導電性物質は非水電解液を含有し、この非水電解液が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネートよりなる群から選択される1種または2種以上であり、

この非水電解液が前記式(1)で表される化合物を0.05～50質量%含有する請求項1～5のいずれかのリチウム二次電池。

【請求項7】 前記非水電解液は、プロピレンカーボネートを50体積%以上含有する請求項6のリチウム二次電池。

【請求項8】 前記式(1)で表される化合物は、1,3,2-ジオキサチオラン2,2-ジオキサイド、1,3,2-ジオキサチアン-2,2-ジオキサイド、それらの誘導体よりなる群から選択される1種または2種以上である請求項1～7のいずれかのリチウム二次電池。

【請求項9】 少なくとも充電による化学反応で、正負電極表面に少なくとも炭素、酸素、硫黄元素を含有する皮膜が形成されている請求項1～8のいずれかのリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解液を有するリチウム二次電池電池に関し、より詳しくは電極表面の改質に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、様々な形の電池がエレクトロニクス、自動車、電力貯蔵などの分野で広く利用されている。このような電池の中でエネルギー密度の高いリチウムを活物質としたリチウム電池がエレクトロニクス分野、例えば携帯電話、ノートブックパソコンなどの携帯機器用途において急速に普及している。

【0003】 リチウム電池は、リチウムを吸収放出する正極と負極、リチウム塩を溶解させた非水電解液や、リチウムイオン導電性ポリマーあるいはゲル状ポリマーなどで構成されている。

【0004】 リチウム電池には充放電効率、低温特性、サイクル特性などの特性、さらに、電池の外装体にアルミラミネートフィルムのような形状の自由度の高い部材を用いた場合、高温保存時にガスを発生せずに外装体が膨れないことが要求されている。

【0005】 このような問題を解決しうるリチウム電池を得るため、例えばエチレンサルファイトとその誘導体を含む電池として、例えば特公平7-3795号公報には1,3-ジオキサチオラン-2-オンまたはその誘導体を有機電解質の溶媒の一成分とした有機電解質電池が、特開平6-302336号公報には、エチレングリコールサルファイトを含有する非水電解液二次電池が、特開平8-96851号公報にはエチレンサルファイトと炭酸ジエステル化合物の混合溶媒を用いた非水電解二次電池が、特開平11-73990には、エチレンサルファイトとプロピレンカーボネートを含有する混合溶媒を使用する非水電解液二次電池が提案されている。

【0006】 また、スルトンを含む電池として、例えば、特許第2597091号には、1,3-プロパンスルトンを電解液中に用いたリチウム二次電池が、特開2000-3724号公報や特開2000-3725号公報には、1,3-ブタンスルトンおよび/または1,4-ブタンスルトン、スルトン誘導体が含有されているリチウム二次電池が、特開2000-123868号公報には、-OS(=O)<sub>2</sub>-結合を有するスルトン化合物またはその誘導体を含有する非水二次電池が提案されている。

【0007】 これらの物質を添加した電池は、確かに充放電効率、低温特性、サイクル特性などの特性が向上する効果が認められるのであるが、更に改善の余地がある。

る。また、外装体にアルミラミネートを用いた場合、金属製の缶を外装体に用いた場合は特に問題とはならなかった高温保存時の発ガスによって外装体が膨れるという新たな課題が発生している。

【0008】しかし、従来の二次電池ではこれら全てを同時に解決することは困難であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、充放電効率、低温持性、サイクル特性などに極めて優れた電池特性を備え、かつ高温保存時に発ガスのないリチウム二次電池を提供することである。

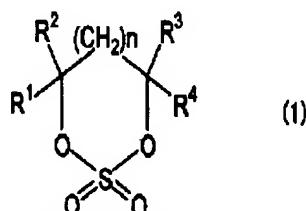
【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち上記目的は、下記の本発明の構成により達成される。

(1)  $Li_xM_yO_z$  (ただし、Mは1種以上の遷移金属元素を表し、xは0.10≤1.10である)で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を有する正極と、リチウムイオンを吸蔵/放出可能な負極と、リチウムイオン導電性物質とを有し、このリチウムイオン導電性物質中に下記式(1)で示される化合物を含有するリチウム二次電池。

【0011】

【化2】



【0012】(上記式1において、nは0または1の整数であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれ水素原子、または炭素数1～5のアルキル基のいずれかを表す。)

(2) 前記正極に含まれる遷移金属元素は、Co、Mn、NiおよびVから選択される1種または2種以上である上記(1)のリチウム二次電池。

(3) 前記負極は、導電性物質として人造黒鉛を含有する上記(1)または(2)のリチウム二次電池。

(4) 前記リチウムイオン導電性物質は、ゲル状ポリマーである上記(1)～(3)のいずれかのリチウム二次電池。

(5) アルミラミネートフィルムの外装体内に封入されている上記(1)～(4)のいずれかのリチウム二次電池。

(6) 前記リチウムイオン導電性物質は非水電解液を含有し、この非水電解液が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジ

メチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネートよりなる群から選択される1種または2種以上であり、この非水電解液が前記式(1)で表される化合物を0.05～5.0質量%含有する上記

(1)～(5)のいずれかのリチウム二次電池。

(7) 前記非水電解液は、プロピレンカーボネートを5.0体積%以上含有する上記(6)のリチウム二次電池。

(8) 前記式(1)で表される化合物は、1,3,2-ジオキサチオラン2,2-ジオキサイド、1,3,2-ジオキサチアン-2,2-ジオキサイド、それらの誘導体による群から選択される1種または2種以上である上記

(1)～(7)のいずれかのリチウム二次電池。

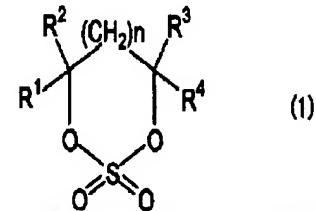
(9) 少なくとも充電による化学反応で、正負電極表面に少なくとも炭素、酸素、硫黄元素を含有する皮膜が形成されている上記(1)～(8)のいずれかのリチウム二次電池。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明のリチウム二次電池は、 $Li_xM_yO_z$  (ただし、Mは1種以上の遷移金属元素を表し、xは0.10≤1.10である)で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を有する正極と、リチウムイオンを吸蔵/放出可能な負極と、リチウムイオン導電性物質とを有し、このリチウムイオン導電性物質中に下記式(1)で示される化合物を含有するものである。

【0014】

【化3】



【0015】(上記式1において、nは0または1の整数であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれ水素原子、または炭素数1～5のアルキル基のいずれかを表す。)

【0016】このような、式1に示す構造の化合物をリチウムイオン導電性物質中に含有し、少なくとも1回以上充電することにより、電極表面に少なくとも炭素、酸素、硫黄元素を含有する皮膜が形成される。そして、この特有の皮膜が電極による電解液の分解を抑制し、充放電効率、低温持性、サイクル特性などに極めて優れ、かつ高温保存時に発ガスのないリチウム二次電池が得られる。

【0017】上記式(1)で表される化合物について説明すると、式1において、nは0または1の整数であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれ水素原子、または炭素数1～5のアルキル基のいずれかを表す。

【0018】式1における $-\text{CH}_2-$ 基はあってもよいし、なくてもよいが、好ましくは $n=0$ である。

【0019】 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ はそれぞれ水素原子、または炭素数1～5、特にアルキル基である。また、少なくとも $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ のうちの2個以上が水素原子であることが好ましい。また、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ の好ましいアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基等が挙げられる。

【0020】 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は同一であっても、それぞれ異なっていてもよい。

【0021】式1で表される具体的な化合物としては、例えば1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキサイド、1, 3, 2-ジオキサチアソ-2, 2-ジオキサイド、4-メチル-1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキサイド等が挙げられる。なかでも1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキサイドが好ましい。

【0022】式1で表される化合物の添加量は、非水電解液に対しては好ましくは0.05～50質量%、さらに好ましくは1～10質量%、特に3～7質量%である。また、正極や負極に混入させる場合、好ましくは負極材料に対し0.05～50質量%、さらに好ましくは1～10質量%である。

【0023】本発明において、式1で示される化合物は、電池内部に具備されて1回以上充電されることにより、負極表面に形成される皮膜に取り込まれる。電池作製時にこれらを電解液に溶解させても、正極あるいは負極材料に混入させてもよい。

【0024】通常、リチウム電池では、正極および/または負極表面において初回の充放電により、リチウムイオン導電物質の構成物質である非水溶媒との化学反応が生じ、酸素、炭素を含む皮膜が形成される。これは、金属リチウムやリチウム合金と炭素系負極でも同様のものといわれている。式1で示される化合物は、初回の充電により正極および/または負極表面において、この化学反応と共に硫黄、酸素、炭素を含む皮膜を形成する。この皮膜は式1の化合物を具備しない従来のリチウム電池の皮膜に比べて、リチウムイオンの透過性が良好で、正極・負極による電解液分解反応を防止する作用があると考えられる。

【0025】このように、充放電効率、低温特性、サイクル特性、長期安定性などに極めて優れる電池特性を備え、かつ高温保存時に発ガスのないリチウム電池を提供できる。

【0026】リチウム二次電池の構造は特に限定されないが、通常、正極、負極及びセパレータから構成され、積層型電池や円筒型電池等に適用される。このような正極、セパレータ、負極をこの順に積層し、圧着して電極群とする。

【0027】電極は、好ましくは電極活性物質と結着剤、必要により導電助剤との組成物を用いる。

【0028】本発明において、リチウムイオンを吸収放出可能な正極活性物質は、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ （ただし、Mは1種以上の遷移金属元素を表し、 $x$ は0.10≤1.10である）で表されるリチウム含有遷移金属酸化物である。このような正極活性物質は、リチウムイオンがその層間にインターラート、デインターラート可能である。具体的には、遷移金属元素は、Co、Mn、NiおよびVから選択される1種または2種以上であり、特に $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiV}_2\text{O}_4$ などが挙げられ、コバルト酸リチウム（ $\text{LiCoO}_2$ ）が最も好ましい。これらの酸化物の粉末の平均粒子径は好ましくは1～40 $\mu\text{m}$ 程度である。

【0029】本発明においてリチウムイオンを吸収放出可能な負極活性物質としては、炭素材料、金属リチウム、リチウム合金あるいは酸化物などが挙げられる。

【0030】炭素材料では、例えば天然黒鉛、メソフェーズカーボンマイクロビーズ（MCMB）、メソフェーズカーボンファイバー（MCF）、コークス類、ガラス炭素、有機高分子化合物焼成体などが挙げられる。また、リチウム合金では $\text{Li-Al}$ 、 $\text{Li-Si}$ 、 $\text{Li-Sn}$ 等が挙げられる。リチウム酸化物としては、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SnO}$ 等が挙げられる。これらは通常粉末として用いられる。

【0031】これらのなかでも特に、格子面（002）面間の面間隔が0.335～0.380 $\text{nm}$ の人造黒鉛が好ましい。なお、（002）面間の面間隔はX線回折により算出することができる。天然黒鉛は、不純物を含むので、式（1）で示される化合物が初回の充電時に皮膜を形成する際、その皮膜の質を低下させことがある。人造黒鉛を用いることにより、不純物の影響を回避できるので、イオン透過性の良好な皮膜を形成することができる。

【0032】これらを粉末で用いる場合、その平均粒子径は1～30 $\mu\text{m}$ 、特に5～25 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。平均粒子径が小さすぎると、充放電サイクル寿命が短くなり、また、容量のばらつき（個体差）が大きくなる傾向にある。平均粒子径が大きすぎると、容量のばらつきが著しく大きくなり、平均容量が小さくなってしまう。平均粒子径が大きい場合に容量のばらつきが生じるのは、黒鉛等の負極活性物質と集電体との接触や負極活性物質同士の接触にばらつきが生じるためと考えられる。

【0033】電極には、必要により導電助剤が添加される。導電助剤としては、好ましくは黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、炭素繊維、ニッケル、アルミニウム、銅、銀等の金属が挙げられ、特に黒鉛、カーボンブラックが好ましい。

【0034】電極組成は正極では、重量比で活性物質：導電助剤：結着剤=8.0～9.4：2～8：2～1.8の範囲

が好ましく、負極では、重量比で活物質：導電助剤：結着剤=70~97:0~25:3~10の範囲が好ましい。

【0035】電極の製造は、まず、活物質と結着剤、必要に応じて導電助剤を、結着剤溶液に分散し、塗布液を調製する。

【0036】そして、この電極塗布液を集電体に塗布する。塗布する手段は特に限定されず、集電体の材質や形状などに応じて適宜決定すればよい。一般に、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレー コート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等が使用されている。その後、必要に応じて、平板プレス、カレンダーロール等により圧延処理を行う。

【0037】集電体は、電池の使用するデバイスの形状やケース内への集電体の配置方法などに応じて、適宜通常の集電体から選択すればよい。一般に、正極にはアルミニウム等が、負極には銅、ニッケル等が使用される。なお、集電体は、通常、金属箔、金属メッッシュなどが使用される。金属箔よりも金属メッッシュの方が電極との接触抵抗が小さくなるが、金属箔でも十分小さな接触抵抗が得られる。

【0038】そして、溶媒を蒸発させ、電極を作製する。塗布厚は、50~400μm程度とすることが好ましい。

【0039】本発明において、リチウムイオン導電性物質としては、リチウム塩を溶解させた非水電解液やリチウムイオン導電性ポリマー、あるいはゲル状ポリマーのいずれかを用いることができる。

【0040】リチウム塩を溶解させた非水電解液は、リチウムイオンを溶解可能で、イオン導電性を与える極性を有し、リチウムと化学反応をしない非プロトン性の溶媒が好ましく、リチウムイオンを含む支持塩を溶解するものである。具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブロピルカーボネートなどが挙げられる。これらのなかでも特にプロピレンカーボネートが好ましい。

【0041】2種以上の溶媒を混合して用いる場合、非水電解液中、プロピレンカーボネートを50体積%以上、特に80~99体積%含有することが好ましい。

【0042】リチウムイオンを含む支持塩としては、例えばLiClO<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>、LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>F

,SO<sub>2</sub>) およびLiN(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CO)<sub>2</sub>などの塩またはこれらの混合物が挙げられる。

【0043】電解液中のリチウム塩の濃度は0.5~2モル/リットルが好ましく、より好ましくは0.8~1.5モル/リットルである。リチウム塩の濃度がこの範囲より高いと電解液の粘度が高くなり、ハイレートでの放電容量や低温での放電容量が低下し、低いリチウムイオンの供給が間に合わなくなる、ハイレートでの放電容量や低温での放電容量が低下する。

【0044】リチウムイオン導電性ポリマーとしては、例えばポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミン、ポリスルフィド等、あるいはその混合体や共重合体と上記支持塩で構成されたものが挙げられる。

【0045】ゲル状ポリマーとは、例えばポリアクリロニトリル、ポリエチレングリコール、ポリフタリデンなどに前記リチウム塩を溶解させた非水電解液を膨潤させたものが挙げられる。正極と負極の間の短絡を防止する必要があれば、高分子の多孔膜、例えばポリオレフィン1軸あるいは2軸延伸膜、ポリオレフィン不織布などをセパレータやリチウムイオン導電性ポリマーの基材として用いても良い。

【0046】ゲル状ポリマーの膜厚は、5~100μm、さらには5~60μm、特に10~40μmであることが好ましい。

【0047】そのほかのセパレータ構成材料として、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類の一種又は二種以上（二種以上の場合、二層以上のフィルムの張り合わせ物などがある）、ポリエチレンテレフターレートのようなポリエステル類、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体のような熱可塑性フッ素樹脂類、セルロース類などがある。シートの形態はJIS-P8117に規定する方法で測定した通気度が5~2000秒/100cc程度、厚さが5~100μm程度の微多孔膜フィルム、織布、不織布などがある。

【0048】外装体は、例えばアルミニウム等の金属層の両面に、熱接着性樹脂層としてのポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂層や耐熱性のポリエステル樹脂層が積層されたラミネートフィルムから構成されている。外装体は、予め2枚のラミネートフィルムをそれらの3辺の端面の熱接着性樹脂層相互を熱接着して第1のシール部を形成し、1辺が開口した袋状に形成される。あるいは、一枚のラミネートフィルムを折り返して両辺の端面を熱接着してシール部を形成して袋状としてもよい。

【0049】ラミネートフィルムとしては、ラミネートフィルムを構成する金属箔と導出端子間の絶縁を確保するため、例えば内装側から熱接着性樹脂層/ポリエステル樹脂層/金属箔/ポリエステル樹脂層の積層構造を有するラミネートフィルムを用いることが好ましい。この

のようなラミネートフィルムを用いることにより、熱接着時に高融点のポリエスチル樹脂層が溶けずに残るため、導出端子と外套袋の金属箔との離間距離を確保し、絶縁を確保することができる。そのため、ラミネートフィルムのポリエスチル樹脂層の厚さは、5～100 μm程度とすることが好ましい。

【0050】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

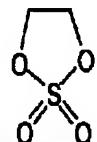
【0051】<実施例1>正極活物質として、LiCoO<sub>2</sub>（90重量部）と、導電助剤としてカーボンブラック（6重量部）及び結合剤としてPVDF（4重量部）を混合して正極合剤とし、N-メチル-2-ピロリドンを溶剤として分散させ、スラリー状にした。集電体であるAl箔上に得られたスラリーを塗布して乾燥し、正極とした。

【0052】負極活物質として人造黒鉛粉末（90重量部）と、結合剤としてPVDF（10重量部）とをN-メチル-2-ピロリドンで分散させ、スラリー状にした。このスラリーを負極集電体であるCu箔上に塗布して乾燥し、負極とした。

【0053】電解液にはプロピレンカーボネートを溶媒とし、LiPF<sub>6</sub>を1 mol dm<sup>-3</sup>の割合で溶質とし、下記構造の1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキサイド（5重量部）を溶解した非水電解液を調整した。

【0054】

【化4】



【0055】上記の正極、負極にフッ化ビニリデン単位を有するポリマーを含んだゲル状電解質を挟み、電解液を含浸し、積層することにより、セルを構成した。この積層体をアルミラミネートフィルムに入れた後、密閉して積層型リチウムポリマー電池を作製した。

【0056】<実施例2>電解液として、プロピレンカーボネート75容量%と、エチレンカーボネート25容量%を混合した混合溶媒に対し、1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキサイド（5重量部）を溶解した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして実施例2の電池を作製した。

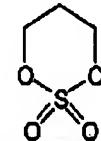
【0057】<実施例3>電解液として、プロピレンカーボネート60容量%と、エチレンカーボネート40容量%を混合した混合溶媒に対し、1, 3, 2-ジオキサチ

オラン-2, 2-ジオキサイド（5重量部）を溶解した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして実施例3の電池を作製した。

【0058】<実施例4>電解液として、プロピレンカーボネートに下記構造の1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキサイド（5重量部）を溶解した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして実施例4の電池を作製した。

【0059】

【化5】



【0060】<実施例5>電解液として、エチレンカーボネート70容量%と、ジエチルカーボネート30容量%を混合した混合溶媒に対し、1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキサイド（5重量部）を溶解した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして実施例5の電池を作製した。

【0061】<比較例1>非水電解液の溶媒としてプロピレンカーボネートにエチレンサルファイド（5重量部）を混合したこと以外は実施例1と同様電池を作製した。

【0062】<比較例2>非水電解液の溶媒としてプロピレンカーボネートに1, 3-プロパンスルトン（5重量部）を混合したこと以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0063】<比較例3>非水電解液の溶媒としてプロピレンカーボネートにビニレンカーボネート（5重量部）を混合したこと以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0064】<比較例4>負極活物質として天然黒鉛を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0065】<比較例5>非水電解液の溶媒としてエチレンカーボネート30容量%とジエチルカーボネート70容量%を混合した混合溶媒を用いたこと以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0066】上記実施例1～3および比較例1～4の各電池を23°Cにおいて0.1Aの定電流で充電終止電圧4.2V、放電終止電圧3.0Vの充放電試験を行った。初回サイクルの充電容量と放電容量、低温での放電容量、90°Cで保存したときの電池厚みの変化、および1Cサイクル特性試験の結果を下記表1に示す。

【0067】

【表1】

	初回充電容量 (mAh)	初回放電容量 (mAh)	初回充放電効率 (%)	-20°Cの容量 (mAh)	90°C5h保存後の 厚み増加(mm)	500サイクル後の 容量保持率(%)
実施例 1	609	541	88.8 ○	20.6 ○	0.06 ○	82.4 ○
実施例 2	649	591	91.0 ○	26.3 ○	0.05 ○	84.5 ○
実施例 3	644	602	93.5 ○	26.8 ○	0.05 ○	84.3 ○
実施例 4	605	539	89.1 ○	19.4 ○	0.06 ○	80.7 ○
実施例 5	655	595	90.4 ○	25.3 ○	0.07 ○	88.3 ○
比較例 1	充電不能	0	0.0 ×	—	—	—
比較例 2	647	510	78.7 ×	8.3 △	0.10 △	80.8 ○
比較例 3	597	333	55.7 ×	0.1 ×	0.10 △	67.4 ×
比較例 4	631	515	81.6 △	10.2 △	0.06 ○	72.3 ×
比較例 5	861	583	88.2 ○	15.4 △	0.18 ×	83.7 ○

○：良好、△：劣る、×：問題あり

【0068】表1から、式(1)で示される化合物を有し、1回以上充電した実施例1～5のリチウム電池は、充放電効率、低温特性、サイクル特性および高温保存時の発ガスによる厚み増加の少なさ全てに優れている。それ以外の化合物を用いた比較例1～5のリチウム電池は、何れかの特性に問題がみられた。

【0069】このように本発明によれば、表1に示され

るよう総合的な特性に優れたりチウム二次電池が得られる。

#### 【0070】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、充放電効率、低温特性、サイクル特性などに極めて優れる電池特性を備え、かつ高温保存時に発ガスの極めて少ないリチウム二次電池を提供することができる。

#### フロントページの続き

(72)発明者 長山 森

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
ーディーケイ株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ04 AJ05 AK03 AL07 AM03  
AM04 AM05 AM07 AM16 BJ04  
DJ03 DJ08 EJ12 HJ01 HJ02  
5H050 AA06 AA07 AA10 BA18 CA08  
CA09 CB08 DA10 EA09 HA01  
HA02